

# DS6

**1h30 ???**

## **Consignes à lire avant de composer :**

- Chaque problème est à rédiger sur une copie à part.
- Les trois problèmes sont indépendants.
- L'usage de la calculatrice est autorisé.
- Le soin, la rigueur et la concision des réponses seront valorisés.
- L'épreuve dure 3h.

**Problèmes 1 – cinétique**

**Problèmes 2 – fluorescence**

**Problèmes 3 – tension superficielle**

## Problème 1 : traitement des eaux de piscine

La pratique de la natation en toute sécurité nécessite un traitement régulier des eaux de piscine pour éliminer toutes traces de bactéries, germes, virus et matières organiques par un processus d'oxydation. Cette partie s'intéresse au procédé d'oxydation avancée dont l'objectif est de produire *in situ* des radicaux hydroxyle HO<sup>•</sup> très réactifs qui dégradent efficacement tous types de composés organiques présents en solution aqueuse. Ces radicaux peuvent être générés par l'utilisation d'ozone, de peroxyde d'hydrogène ou encore par irradiation UV de l'eau. Ce procédé est donc plus écologique et moins nocif que le traitement classique au chlore.

### A. Dégradation du phénol

La dégradation de composés organiques présents en solution aqueuse par différents agents oxydants a été étudiée par l'équipe de Gimenez<sup>1</sup>. Dans un premier temps, l'étude porte sur la dégradation d'un substrat organique S, modélisé par le phénol, par action de l'ozone O<sub>3</sub>. On notera [S] la concentration en substrat à un instant t et [S]<sub>0</sub> la concentration initiale en substrat. Les chercheurs ont effectué un suivi cinétique de la dégradation du phénol par l'ozone avec [S]<sub>0</sub> = 1 mmol · L<sup>-1</sup> et en maintenant la concentration en ozone dissous constante. La loi de vitesse supposée est :

$$v = k[O_3]^a[S]^b$$

1. Au vu des conditions opératoires utilisées, simplifier l'expression de la loi de vitesse de la dégradation du phénol par l'ozone.
2. Sachant que la vitesse v correspond à la vitesse de disparition du substrat organique S, établir l'expression littérale de la concentration en substrat [S] en fonction notamment du temps t et de [S]<sub>0</sub>, dans le cas où l'ordre partiel par rapport au substrat S vaut 1.

Les auteurs ont tracé l'évolution temporelle de la grandeur ln([S]/[S]<sub>0</sub>) qui admet une modélisation linéaire (figure 1) permettant de valider un ordre partiel 1 par rapport au substrat.

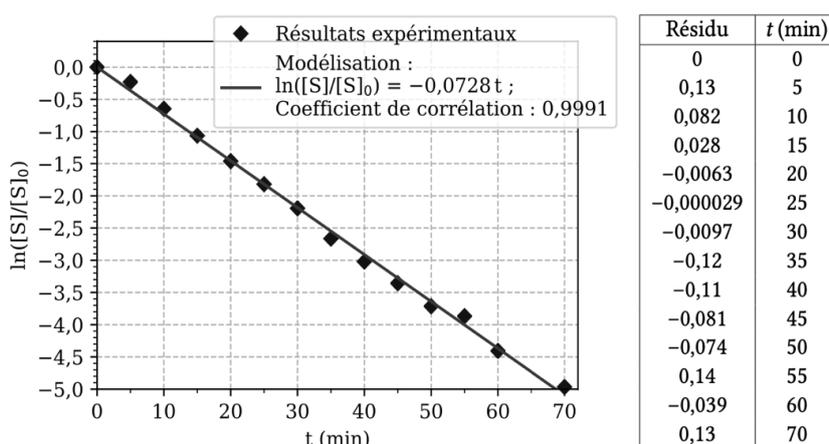


FIGURE 1 – Évolution temporelle de la grandeur ln([S]/[S]<sub>0</sub>).

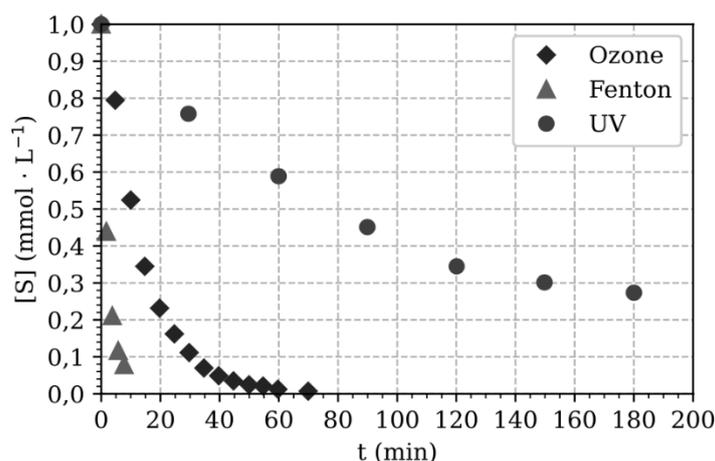
<sup>1</sup> S. Esplugas, J. Giménez, S. Contreras, E. Pascual, M. Rodriguez, *Water Research*, 2002, 36, 1034-1042

3. Expliquer pourquoi ces résultats expérimentaux valident effectivement l'ordre 1 par rapport au substrat. À partir des résultats expérimentaux, déterminer la valeur de la constante de vitesse apparente.
4. Définir le temps de demi-réaction. Exprimer ce dernier en fonction de de la constante de vitesse apparente. Réalisez l'application numérique.

Les auteurs ont étudié différentes méthodes de production de radicaux HO<sup>•</sup> dont trois sont décrites dans le tableau 1. Les suivis cinétiques de la dégradation du phénol avec une concentration initiale  $[S]_0 = 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  sont reportés dans la figure 2.

Méthode	Conditions opératoires	Coût/kg (\$) pour $t_{3/4}$
Ozone	Bullage continu de $\text{O}_{3(g)}$	1,09
UV	Irradiation à 253,7 nm	293,1
Procédé Fenton	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 10,7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,054 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	2,61

**TABLEAU 1** – Conditions opératoires étudiées pour la dégradation du phénol et le coût de la méthode, par kg de phénol décomposé, calculé pour le temps de trois quarts de réaction.



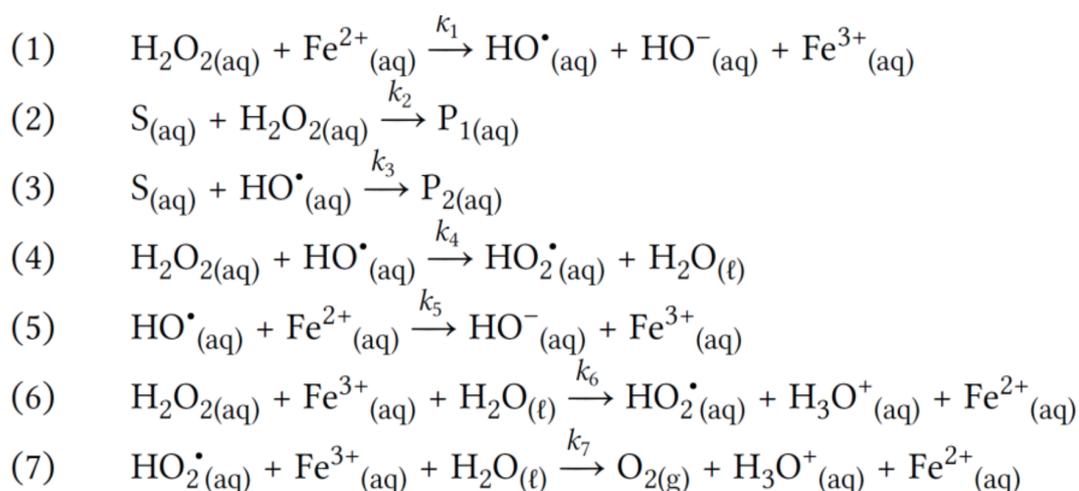
**FIGURE 2** – Évolution temporelle de la concentration en phénol pour différentes conditions opératoires.

5. Estimer le temps de trois quarts de réaction pour les trois procédés. Discuter de la méthode de dégradation du phénol qui semble la plus efficace et donc la plus intéressante à mettre en œuvre.

## B. Réaction de Fenton

La réaction de Fenton est une réaction d'oxydation impliquant la décomposition du peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  catalysée par des sels métalliques permettant de générer des espèces radicalaires, dont le radical hydroxyle  $\text{HO}^\bullet$ .

Les travaux étudiés ici<sup>2</sup> portent sur la dégradation du phénol, noté S, en milieu aqueux en présence de peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  et d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  apportés par la dissolution du solide ionique  $\text{FeSO}_4$ . Afin de modéliser la dégradation du substrat par la réaction de Fenton, les chercheurs ont proposé le mécanisme ci-après. Les produits sont notés  $\text{P}_1$  et  $\text{P}_2$  et les constantes de vitesse associées aux étapes  $i$  sont notées  $k_i$ .



6. En rappelant le cadre d'application de l'approximation des états quasi-stationnaires (AEQS), appliquer l'approximation au radical  $\text{HO}^\bullet$  et exprimer la concentration  $[\text{HO}^\bullet]$  en fonction de certaines constantes de vitesse  $k_i$  et des concentrations  $[\text{H}_2\text{O}_2]$ ,  $[\text{Fe}^{2+}]$  et  $[\text{S}]$ .

7. Montrer alors que la vitesse de disparition du substrat s'exprime sous la forme :

$$-\frac{d[\text{S}]}{dt} = k_2[\text{S}][\text{H}_2\text{O}_2] + \frac{k_1 k_3 [\text{S}][\text{H}_2\text{O}_2][\text{Fe}^{2+}]}{k_3[\text{S}] + k_4[\text{H}_2\text{O}_2] + k_5[\text{Fe}^{2+}]} \quad (1)$$

De précédents travaux de recherche ont permis de calculer les constantes de vitesse suivantes pour la dégradation du phénol :

- constante de vitesse  $k_2$  évaluée séparément sans catalyseur :  $k_2 = 1,345 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  ;
- constante de vitesse  $k_4$  évaluée par Walling *et al.*<sup>3</sup> :  $k_4 = 4,5 \times 10^4 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  ;
- constante de vitesse  $k_5$  évaluée par Walling *et al.*<sup>3</sup> :  $k_5 = 3 \times 10^5 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Il reste à déterminer  $k_1$  et  $k_3$  afin d'éprouver le mécanisme proposé. Dans cet objectif, l'équation (1) est réarrangée de la façon suivante, en se plaçant à l'état initial et en notant  $R = [\text{S}]_0/[\text{H}_2\text{O}_2]_0$  :

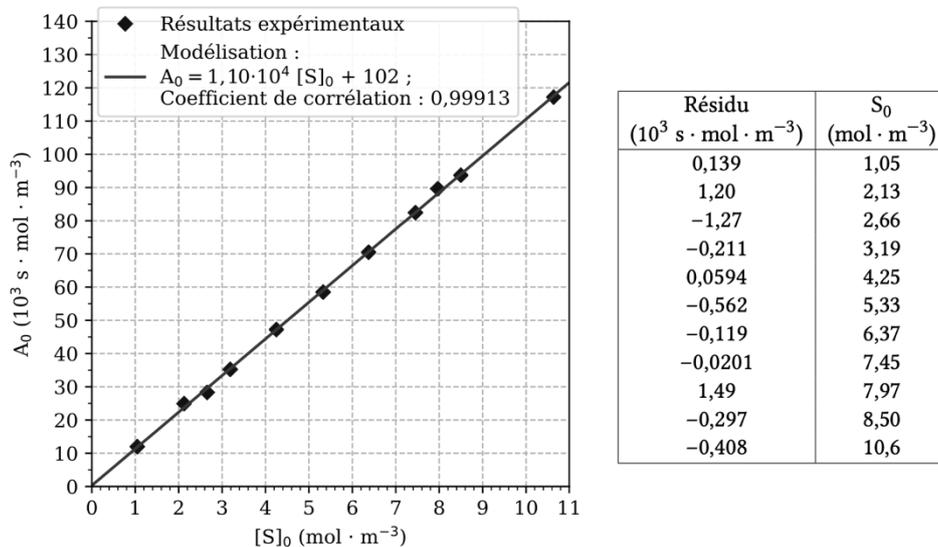
<sup>2</sup> A.K. De, B. K. Dutta, S. Bhattacharjee, *Environmental Progress*, **2006**, 25, 64-71

<sup>3</sup> C. Walling, *Acc. Chem. Res.*, **1975**, 8, 125-131

$$\frac{[S]_0[H_2O_2]_0}{\left(-\frac{d[S]}{dt} - k_2[S][H_2O_2]\right)_0} = [S]_0 \left( \frac{k_3 + \frac{k_4}{R}}{k_1 k_3 [Fe^{2+}]_0} \right) + \frac{k_5}{k_1 k_3}$$

En posant  $A_0 = \frac{[S]_0[H_2O_2]_0}{\left(-\frac{d[S]}{dt} - k_2[S][H_2O_2]\right)_0}$ , on a donc :  $A_0 = [S]_0 \left( \frac{k_3 + \frac{k_4}{R}}{k_1 k_3 [Fe^{2+}]_0} \right) + \frac{k_5}{k_1 k_3}$

Les chercheurs se proposent alors de calculer la grandeur notée  $A_0$  pour différentes concentrations initiales en substrat  $[S]_0$  tout en choisissant la concentration initiale en peroxyde d'hydrogène telle que le rapport  $R$  soit maintenu constant et égal à  $R = 0,0302$  et en conservant la concentration  $[Fe^{2+}]_0 = 7,9 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ . Ils tracent ainsi la grandeur  $A_0$  en fonction de  $[S]_0$  (figure 3) en supposant que la relation (1) reste valable à l'instant initial.



**FIGURE 3** – Évolution de la grandeur  $A_0$  en fonction de  $[S]_0$  avec  $[Fe^{2+}]_0 = 7,9 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$  et  $R = [S]_0/[H_2O_2]_0 = 0,0302$ .

8. À l'aide des résultats expérimentaux et des valeurs des constantes de vitesse  $k_4$  et  $k_5$ , exprimer puis calculer à l'aide de la figure 3, les constantes de vitesse  $k_1$  et  $k_3$ .
9. Comparer les valeurs des constantes de vitesse  $k_2$  et  $k_3$  et conclure sur l'effet catalytique des ions  $Fe^{2+}$ .
10. À partir des données et des résultats précédents, discuter la validité de l'approximation des états quasi-stationnaires appliquée au radical  $HO^\bullet$ .

Pour éprouver le modèle au-delà de l'instant initial, l'objectif est de résoudre l'équation différentielle (1) pour établir l'expression de la concentration en substrat  $S$  en fonction du temps et la comparer aux résultats expérimentaux. L'équipe de Potter et Roth<sup>4</sup> a effectué le suivi cinétique de la dégradation de l'*o*-chlorophénol (dont le comportement est supposé similaire à celui du phénol) en présence de peroxyde d'hydrogène et d'ions  $Fe^{2+}$ .

<sup>4</sup> F.J. Potter, J.A. Roth, Hazard. Waste Hazard. Mater., 1993, 10, 151-170

Les conditions initiales et les valeurs des constantes de vitesse relatives aux étapes du mécanisme proposé dans le cas de l'*o*-chlorophénol sont reportées ci-après.

$$[S]_0 = 4,40 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \quad [\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 65 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \quad [\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,0940 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$k_1 = 2,8 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad k_2 = 1,278 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad k_3 = 1,1 \times 10^6 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_4 = 4,5 \times 10^4 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad k_5 = 3 \times 10^5 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Le script suivant permet de résoudre l'équation différentielle (1) à l'aide de la méthode d'Euler, de tracer la solution obtenue et de la superposer à la courbe donnant l'évolution temporelle de la concentration en substrat obtenue à partir des résultats expérimentaux. Les concentrations en peroxyde d'hydrogène et en ions  $\text{Fe}^{2+}$  sont supposées constantes.

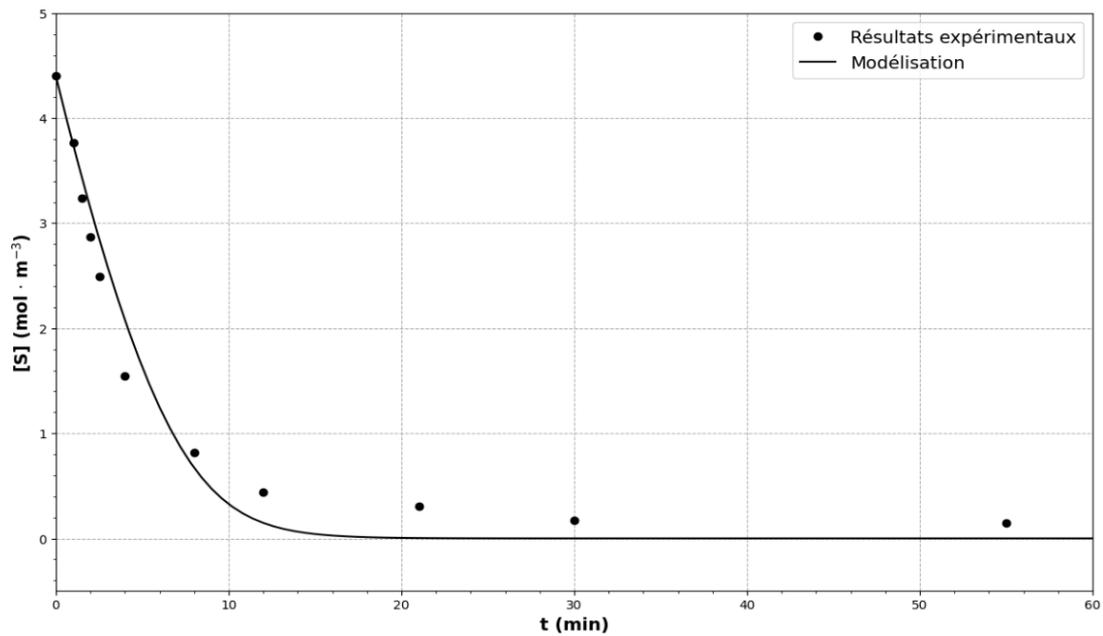
```

6  ## Données
7  # Concentrations en mol/m3 :
8  C_S_0 = 4.40
9  C_H2O2_0 = 65
10 C_Fe_0 = 0.0940
11
12 # Constantes de vitesse en m3/mol/s :
13 k1 = 2.8e-3
14 k2 = 1.278e-6
15 k3 = 1.1e6
16 k4 = 4.5e4
17 k5 = 3e5
18
19 ## Résultats expérimentaux
20 # Temps en min :
21 t_exp = [0,1,1.5,2,2.5,4,8,12,21,30,55]
22 # Concentration en o-chlorophénol en mol/m3 :
23 C_S_exp = [4.4,3.77,3.24,2.87,2.49,1.55,0.82,0.44,0.31,0.17,0.15]
24
25 ## Résolution de l'équation différentielle - Méthode d'Euler directe
26 def euler(F, t0, tf, y0, n) :
27     h = (tf-t0)/n
28     y = y0
29     t = t0
30     Y = [y0]
31     T = [t]
32     for k :
33         y =
34         t =
35         Y.append(y)
36         T.append(t)
37     return T,Y
38
39 def f(C_S,t) :
40     return -k2*C_S*C_H2O2_0-k1*k3*C_S*C_H2O2_0*C_Fe_0/(k3*C_S+k4*C_H2O2_0 + k5*C_Fe_0)
41
42 solution = euler(f, 0, 3600, C_S_0, 100)
43
44 C_S_modèle = solution[1]
45
46 t_modèle = np.array(solution[0])/60

```

Dans ce script, on précise que la fonction « euler » admet comme paramètre d'entrée, la fonction « F », les instants « t0 » et « tf », entre lesquelles la primitive « Y » de « F » sera approchée par la méthode d'Euler, la valeur de la primitive « y0 » à l'instant « t0 » ainsi que « n », le nombre de segments pris dans l'intervalle [t0, tf]. Cette fonction « euler » retourne alors deux listes, le temps « T » et la primitive « Y ».

En appliquant ce script, on obtient la courbe présentée en figure 4.



**FIGURE 4** – Évolution temporelle de la concentration en  $\sigma$ -chlorophénol : valeurs expérimentales et modélisation.

11. Compléter les lignes 33 et 34 du script python fourni.
12. Conclure quant à la cohérence entre le mécanisme proposé et les résultats expérimentaux.

## Problème 2 : les protéines fluorescentes

Les sondes lumineuses sont devenues des outils incontournables en biologie pour suivre de nombreux phénomènes tels que la réplication cellulaire, la diffusion de métabolites, le repliement/dépliement de protéines ... Nous nous proposons d'étudier l'une d'entre elle : les protéines fluorescentes. Suite à leur découverte, trois chercheurs se sont vus décerner le prix Nobel de Chimie en 2008. Parmi ces protéines, la protéine la plus couramment utilisée est la « green fluorescent protein GFP » présente dans la méduse « *Aequorea Victoria* ». Son fonctionnement implique un fluorophore, c'est-à-dire une entité chimique absorbant dans l'UV notée GFPc.

Dans les conditions physiologiques (pH  $\sim 7,4$ ), le chromophore natif GFPc existe en solution sous ses formes neutre et anionique. La proportion de l'une ou l'autre forme dépend de l'acidité du milieu. L'étude de la solution par spectroscopie UV-visible fournit un spectre d'absorption constitués de deux bandes d'absorption centrées aux longueurs d'ondes  $\lambda_1 = 400 \text{ nm}$  et  $\lambda_2 = 480 \text{ nm}$  respectivement.

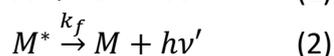
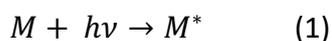
**13.** La forme anionique du GFPc absorbe à plus basse énergie que la forme neutre. Attribuer à chacune d'entre elles la longueur d'onde du maximum d'absorption précisée précédemment. Justifier.

**14.** Rappeler le principe d'une mesure d'absorbance. On pourra s'appuyer sur un schéma.

La molécule de lycopène, pigment confère la couleur rouge à la tomate, absorbe aux alentours de 480 nm. Il existe d'autres pigments, les flavones, responsables de la couleur jaune de nombreuses fleurs, qui absorbent quant à eux aux alentours de 400 nm.

**15.** Par analogie avec le lycopène et les flavones, indiquer la couleur du rayonnement absorbés principalement par les formes neutre et anionique du GFPc.

Après l'absorption d'un photon d'énergie  $h\nu$  (où  $h$  désigne la constante de Planck et  $\nu$  la fréquence du rayonnement incident), une molécule de GFPc notée  $M$  est portée à un état excité  $M^*(1)$ . Cet état excité retourne à l'état fondamental selon deux processus en compétition : un processus de fluorescence (2) et selon un processus non radiatif (3). Les équations cinétiques décrivant ces processus sont les suivantes :



Avec  $k_f$  et  $k_{nr}$  les constantes de vitesse des actes élémentaires (2) et (3).

Le processus de formation de  $M^*$  est stationnaire, c'est-à-dire qu'il est lent devant les étapes de desexcitation. La vitesse volumique de ce processus est exprimé en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  et est notée  $I_{abs}$ .

16. Exprimer la concentration en quantité de matière  $[M^*]$  en fonction de  $I_{abs}$ ,  $k_f$  et  $k_{nr}$ .
17. L'efficacité du processus de fluorescence peut être quantifié par le rendement quantique de fluorescence  $\phi_f$ . Montrer que  $\phi_f = \frac{k_f}{k_f + k_{nr}}$ .

Une solution de fluorophore GFPc, d'après absorption d'un photon, émet un signal de fluorescence centrée à  $\lambda_3 = 460 \text{ nm}$  pour la forme neutre et à  $\lambda_4 = 510 \text{ nm}$  pour la forme anionique.

18. Expliquer pourquoi les valeurs de  $\lambda_3$  et  $\lambda_4$  sont supérieures aux valeurs de  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ .
19. Calculer les valeurs des énergies associées à l'émission de fluorescence pour les deux formes du GFPc exprimées en  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Lorsque la forme anionique de GFPc est portée à son état excité  $A^{-*}$  par une excitation transitoire, il y a création instantanée et rapide d'un stock de molécule à l'état excité  $A^{-*}$ . Il est possible de suivre la vitesse à laquelle cet état excité retourne vers l'état fondamental. Grâce au suivi au cours du temps du déclin de fluorescence du signal émis par  $A^{-*}$ , on peut en déduire la durée de vie  $\tau$  de l'état excité  $A^{-*}$ . Les mesures donnent  $\tau = 3,2 \text{ ns}$ .

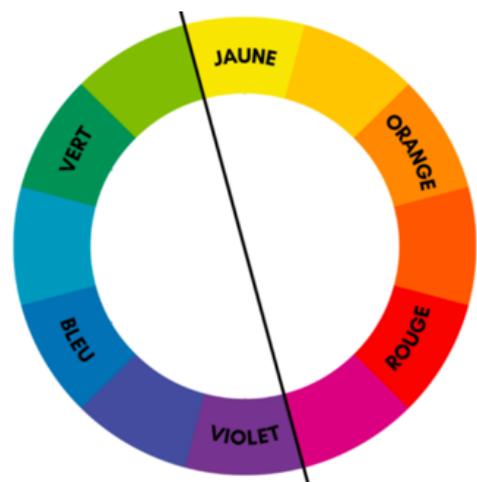
20. Établir l'équation différentielle vérifiée par la concentration en quantité de matière  $[A^{-*}]$  au cours du temps puis la résoudre. Exprimer  $\tau$  en fonction de  $k_f$  et  $k_{nr}$ .
21. Montrer comment une mesure de l'intensité de fluorescence  $I_f$  du cours du temps permet de mesurer la durée de vie  $\tau$  de l'état excité  $A^{-*}$ .

D'autres expériences d'irradiation ont permis de mesurer un rendement quantique de fluorescence  $\phi_f = 0,83$ .

22. Donner une valeur numérique de  $k_f$  et  $k_{nr}$  et conclure sur le processus responsable de la désexcitation de  $A^{-*}$ .

**Données :**

Constante de Planck :  $h = 6,62 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$   
 Célérité de la lumière :  $c = 3,00 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$   
 Constante d'Avogadro :  $N_a = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$   
 Cercle chromatique :



### Problème 3 : tension superficielle, coalescence et loi de Laplace

Dans ce sujet, nous nous intéressons à des problèmes physiques liés à la présence de gouttes, bulles et films.

23. Quelles sont les forces intermoléculaires responsables de la cohésion d'un liquide à molécules aprotiques ? Quelle est leur origine ? Préciser leur caractère attractif ou répulsif.
24. On considère deux molécules du liquide : la molécule **A** est au cœur du liquide et la molécule **B** à la surface du liquide et du gaz le surplombant (Figure 1). On a représenté également les molécules plus proches voisines de **A** et de **B**, avec lesquelles elles sont en interaction. Reproduire la figure 1 et représenter les différentes forces intermoléculaires s'appliquant sur chaque molécule et en déduire l'origine de la tension superficielle.

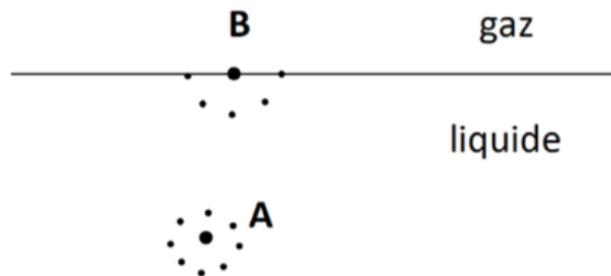


Figure 1 : schéma d'une interface liquide / gaz

25. Exprimer l'énergie potentielle élémentaire  $dE_p$  associée à la surface élémentaire  $dS$  de l'interface liquide-gaz en fonction du coefficient de tension superficielle  $\gamma$ . Donner l'unité S.I de  $\gamma$  ?

La coalescence est la fusion de deux gouttes lorsque celles-ci entrent en contact. Le processus est favorable s'il induit une diminution globale de l'énergie du système, ici une diminution de l'énergie de surface. Supposons qu'on étudie la coalescence de deux gouttes de liquide identiques de rayon  $R$  pour donner une goutte de rayon  $R'$  comme représenté sur la figure 2.

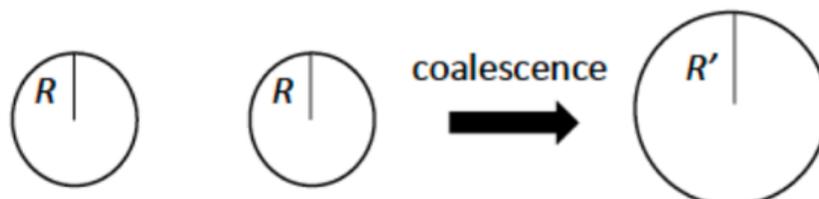


Figure 2 : coalescence des gouttes

26. En supposant le liquide incompressible, déterminer la surface  $S'$  de la goutte issue de la coalescence et la comparer à la surface des gouttes de départ. Conclure sur le caractère favorisé ou non de la coalescence.

Il existe une différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur d'une gouttelette liquide due à l'existence de la tension superficielle qui tend à courber la gouttelette. On considère une gouttelette liquide sphérique (Figure 3, à gauche) de rayon  $R$  et de pression intérieure  $P_i$  en équilibre avec le milieu extérieur de pression  $P_e$ . On note  $\Delta P = P_i - P_e$  la différence de pression avec  $\Delta P > 0$ .

27. Donner la loi de Laplace exprimant  $\Delta P$  en fonction de  $\gamma$  et  $R$ . Calculer  $\Delta P$  dans le cas d'une gouttelette d'eau en suspension dans l'air, de rayon  $R = 50 \mu\text{m}$  pour laquelle  $\gamma_{\text{eau}} = 73 \times 10^{-3}$  S.I. (à  $20^\circ\text{C}$ ).

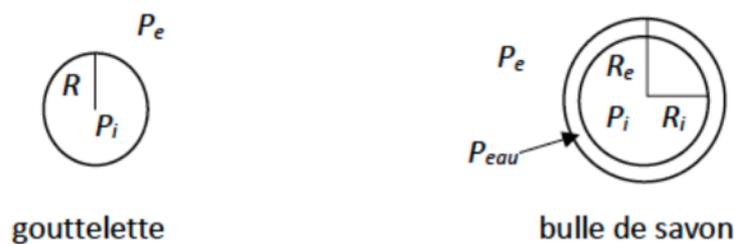


Figure 3 : schéma d'une gouttelette et d'une bulle de savon

Dans le cas d'une bulle de savon (Figure 3 à droite), il y a deux interfaces air – eau liquide : on note  $P_i$  la pression de l'air à l'intérieur,  $P_{\text{eau}}$  la pression de l'eau dans le film de savon et  $P_e$  la pression de l'air extérieur. On note  $R_i$  le rayon intérieur,  $R_e$  le rayon extérieur du film et  $\gamma_s = 25 \times 10^{-3}$  S.I. (à  $20^\circ\text{C}$ ) la tension superficielle de l'interface air – eau savonneuse.

28. Écrire les lois de Laplace pour les deux surfaces intérieure et extérieure puis en déduire l'expression de  $\Delta P = P_i - P_e$  en fonction de  $\gamma_{\text{savon}}$ ,  $R_i$  et  $R_e$ . Calculer  $\Delta P$  dans le cas d'un film mince pour lequel  $R_i = R_e = R$  avec  $R = 100 \mu\text{m}$ .

**Fin du sujet**